

非均相催化湿式氧化法再生活性炭实验

陈玲,熊飞*,张颖,李光明(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要:使用自制的 $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对苯酚饱和和活性炭进行非均相催化湿式氧化再生研究,系统观察了反应条件对非均相催化湿式氧化再生活性炭的影响.实验中得到非均相 $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化湿式氧化再生活性炭的最佳条件为:反应温度 210°C ,反应时间 60 min,催化剂投加量 25 mg(以铜离子计),反应氧分压 0.6 MPa(25°C),投炭量 15g(干炭量),加水量 300 mL.通过对催化剂进行 X 衍射分析,并对催化剂的稳定性进行实验,可以得出该催化剂在催化湿式氧化再生活性炭的过程中具有较好的稳定性.

关键词:非均相催化湿式氧化;活性炭再生;最佳反应条件

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)04-04-0150

Study on Activated Carbon Regeneration by Heterogeneous Catalytic Wet Oxidation

Chen Ling, Xiong Fei, Zhang Ying, Li Guangming(State key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract:The $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyzer was used to heterogeneous catalytic wet oxidation regeneration of activated carbon, which adsorbed the phenol saturated. The study found the effect of reaction factors on activated carbon regeneration by heterogeneous catalytic wet oxidation. And the optimum reaction condition was reaction temperature 210°C , reaction time 60 min, catalyzer dosage 25 mg(calculated by Cu), reaction oxygen pressure 0.6 MPa at 25°C , carbon 15g(dry carbon), distilled water 300 mL. It was found that the catalyzer had good stability in this experiment by using X-ray radiation analysing catalyzer and experiment on catalyzer stability.

Key words:heterogeneous catalytic wet oxidation; activated carbon regeneration; optimum reaction condition

活性炭是一种多孔材料,具有大的比表面积和发达的孔系结构,化学物理性质稳定,对水中的有机污染物和金属离子等都有很好的吸附性能.吸附饱和的活性炭如果不进行适当的处理,其吸附的物质特别是有机污染物将会慢慢释放出来,将对环境造成污染,同时遗弃的活性炭也造成了资源的浪费.对活性炭进行再生有利于防止环境污染,同时也可以使得资源得到再利用,实现可持续发展.目前,对活性炭的再生已经有热、超声、溶剂萃取、生物、电化学和湿式氧化等多种再生方法^[1,2],催化湿式氧化法是在湿式空气氧化方法基础上新近发展出来的一种再生方法.

1 实验部分

1.1 活性炭的预处理

新炭使用前要进行预处理.活性炭预处理包括酸煮、水煮和干燥 3 个步骤.首先用 10%的

稀酸溶液进行蒸煮 4h.再用蒸馏水对活性炭进行蒸煮 4h.经多次冲洗后,将活性炭滤干水并置于 105°C 的烘箱中烘干.烘干后密封保存备用.

1.2 催化剂的制备

据文献表明^[3,4],铜盐作为催化剂在湿式氧化法处理高浓度有机废水的过程中具有较好的效果,同时铜盐具有比较经济的特点.因而本研究借鉴前人的经验采用铜盐作为催化剂,以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,在 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中浸渍后经高温培烧而成.催化剂的粒径为 $2 \sim 4 \text{mm}$,铜的负载量为 0.05g/g ,总孔体积为 $0.3008 \text{cm}^3/\text{g}$.

1.3 吸附过程

基金项目:国家自然科学基金资助项目(59978033)

作者简介:陈玲(1958~),女,硕士,副研究员,主要从事水污染防治技术研究.

收稿日期:2002-07-06;修订日期:2002-09-09

* 通讯联系人

本研究采用的吸附质为苯酚.将苯酚配制为 1000 mg/L 的水溶液,经蠕动泵输送到填充预处理好的活性炭柱进行吸附,整个过程为动态吸附.当出水吸附质的浓度大于进水吸附质浓度的 90% 时,认为活性炭已经吸附饱和.

1.4 再生过程

本研究中再生过程为间歇式反应,整个过程在一容积为 2L 的高压反应釜(大连第四仪器厂, F Y X 2 a 型)中完成.将吸附饱和的活性炭投加到反应釜中,添加适当的蒸馏水.投加适当的催化剂.为便于催化剂与活性炭的分离,将催化剂投放在一个装配在搅拌轴上的不锈钢的网筒内.密封好反应釜后,充入适当的氧气,进行加热.待温度达到预定的温度时,调节搅拌为预定的速度,反应开始计时.

1.5 再生效率评价方法

目前,评价催化湿式氧化再生活性炭效率并没有一种公认的方法.根据作者经验,本研究中采用静态再吸附作为活性炭再生效率的评价方法.整个过程为:取新鲜活性炭及各种条件再生好的活性炭各 4g 于 250 mL 的具塞锥形瓶中,首次添加 4000 mg/L 的苯酚溶液 200 mL,经 24h 后,将上清液更换成 1000 mg/L 的苯酚溶液,并记录弃置液的苯酚浓度.再经 24h 后再次换液,待 24h 后记录最终上清液苯酚浓度.通过计算出新鲜炭及再生炭吸附的苯酚量从而得出活性炭的再生效率.

2 结果与讨论

2.1 加水量、投炭量、氧分压对再生效果的影响

为综合考虑加水量、投炭量和氧分压 3 个反应条件对活性炭再生效果的影响,将这 3 个反应条件进行正交实验设计.其中投炭量以干炭计,氧分压为 25 °C 时充氧的压力,反应温度: 210 °C,反应时间: 60 min,催化剂: 25 mg(以铜离子计),搅拌速度: 200 r/min.正交实验设计及实验结果如表 1 所示.

实验中选取的蒸馏水的 3 个水平分别为 200 mL、300 mL、400 mL,氧分压的 3 个水平值分别为 0.4 MPa、0.6 MPa、0.8 MPa,投炭量的 3 个

水平值分别为 12g、15g、18g.表 1 中 k₁、k₂、k₃ 分别为各个水平值对再生效率影响的总和, Δk 为该因素的变化对再生效率的影响值.从实验结果可知,本实验选择的 3 因素的各水平中,对活性炭再生效率的影响效果不是很明显,综合考虑可以得出在加水量为 300 mL,投炭量为 15g(以干炭计)和氧分压为 0.6 MPa(25 °C)时,再生过程具有较好的效果.

表 1 蒸馏水量、投炭量和氧分压对再生效果的影响

Table 1 The effects of distilled water, carbon and oxygen pressure on regeneration rate

实验号	蒸馏水量 / mL	氧分压 / MPa	投炭量 / g	再生效率 / %
1	200	0.4	18	41.7
2	300	0.4	12	41.2
3	400	0.4	15	46.0
4	200	0.6	15	50.5
5	300	0.6	18	43.4
6	400	0.6	12	48.9
7	200	0.8	12	43.1
8	300	0.8	15	50.7
9	400	0.8	18	39.7
k ₁	135.3	128.9	133.2	
k ₂	135.3	142.8	147.2	
k ₃	134.6	133.5	124.8	
Δk	0.7	13.9	22.4	

2.2 反应温度对再生效果的影响

Ding 等人的研究结果表明^[5],湿式氧化过程在 200 °C ~ 250 °C 间具有较好的效果.考虑投加催化剂可以降低反应温度,本研究中选定 170 °C、190 °C、210 °C、230 °C 4 个反应温度,其它条件控制为:反应时间 60 min;反应氧分压 0.6 MPa;加水量 300 mL;投炭量 15g(以干炭量计);搅拌速度 200 r/min.催化剂的投加量为 25 mg(以铜离子计).反应时间和活性炭再生效率的关系如图 1.从图 1 可以看出在 210 °C 时,再生效率达到最大值,反应温度小于 210 °C 时,再生效率随着反应温度的提高而提高,在反应温度大于 210 °C 时,再生效率反而随着温度的提高而降低,这与文献^[6]中报道的随着温度的提高,催化剂出现失活的情况相吻合.因而在本研究中认为 210 °C 为最佳反应温度.

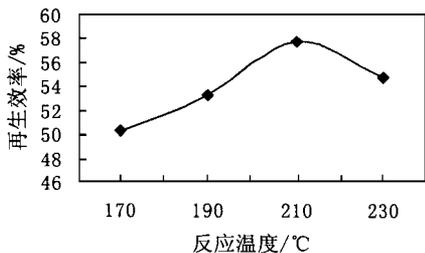


图 1 反应温度与再生效率的关系

Fig.1 The relation of reaction temperature and regeneration rate

2.3 反应时间对再生效果的影响

研究中反应时间的计算是以加温到预定温度开始计时.由于湿式氧化具有反应速率快的特点,本研究中以 0 min、30 min、60 min、90 min 为时间研究点.反应条件除温度为 210 °C 外,其它反应条件与研究温度的影响时相同.反应时间与再生效率的关系如图 2 所示.从图 2 可以看出,在 60 min 以前,随着反应时间的延长,活性炭再生效率在提高,然而在反应时间达到 90 min 时,再生效率反而下降. Ding^[5]在研究粉末活性炭湿式氧化再生时也有这种情况出现,实验证明随着时间的延长,活性炭表面的氧化程度加强,使得活性炭中的孔系被氧化物堵塞,从而表现出再生效率下降的趋势.本研究中发现当反应时间为 60 min 时,再生效率达到较高的水平.

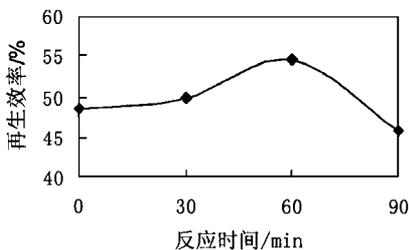


图 2 反应时间与再生效率的关系

Fig.2 The relation of reaction time and regeneration rate

2.4 催化剂投加量对再生效果的影响

催化剂的投加量以负载在 γ - Al_2O_3 的铜离子计,催化剂的投加量分别为 0 mg、15 mg、25 mg、50 mg 和 75 mg.其它反应条件为:反应时

间 60 min;反应氧分压 0.6 MPa;加水量 300 mL;投炭量 15g(以干炭量计);搅拌速度 200r/min.催化剂的投加量与再生效率的关系如图 3 所示.从图 3 可知,投加催化剂有利于活性炭的再生.催化剂投加在 25 mg 前,对再生效率有明显影响,活性炭再生效率随着催化剂投加量的增加而增加.而在投加量大于 25 mg 后,催化剂的投加量变化对再生效率基本没有影响,实验表明催化剂的过量投加并不能提高再生效率.本研究系统中,投加催化剂为 25 mg 时,活性炭再生具有较好的效果.

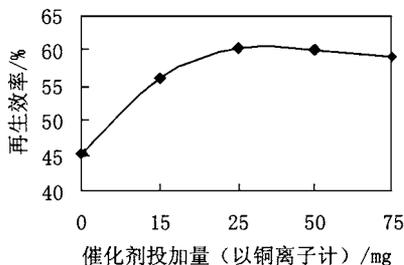


图 3 催化剂投加量与再生效率的关系

Fig.3 The relation of catalyzer quantity and regeneration rate

2.5 催化剂分析

对自制的催化剂进行的 XRD(X 射线衍射)分析结果见图 4.从图中可看出衍射结果中具有晶格间距 d 分别为 2.75、2.52、2.32、1.87、1.51 的 CuO 的特征峰,说明制备的催化剂中 Cu 的主要存在形式为 CuO.

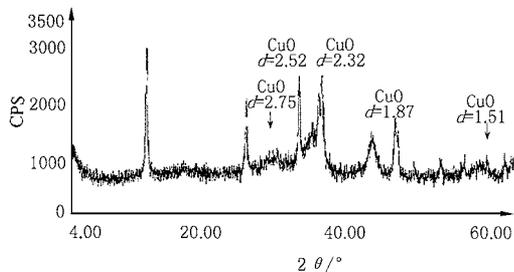


图 4 催化剂的 X 射线衍射分析

Fig.4 X-ray diffraction analysis of catalyzer

2.6 催化剂稳定性的研究

催化剂的失活在催化湿式氧化处理中是一

个比较关键的问题,为了测试催化剂的稳定性,将催化剂进行再生活性炭的反复使用实验.经使用 5 次后各次反应的活性炭再生效果如图 5 所示.从图 5 可以看出,在 5 次反应中活性炭的再生效率保持在一个比较稳定的范围内($52\% \pm 2\%$),表明该催化剂具有较好的稳定性.

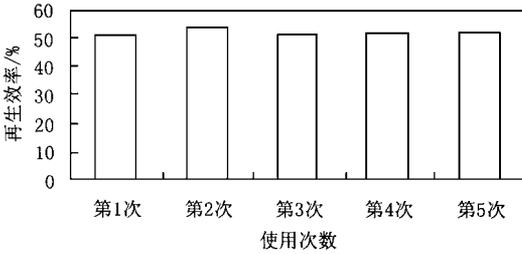


图 5 催化剂稳定性实验

Fig.5 Experiment on catalyzer stability

3 小结

(1) 研究了自制 $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂应用于催化湿式氧化再生活性炭过程中的效果,并得出了该过程的最佳反应条件,即反应温度 210°C 、反应时间 60 min 、催化剂投加量 25 mg (以铜离子计)、反应氧分压 0.6 MPa (25°C)。投

炭量 15 g (干炭量)、加水量 300 mL 。

(2) 通过对催化剂的 X 射线衍射分析可知催化剂的主要活性成分为 CuO 。

(3) 通过对催化剂稳定性的研究,表明本研究使用的催化剂应用于非均相催化湿式氧化再生活性炭中具有较好的稳定性。

(4) 同其它活性炭再生方法比,非均相催化湿式氧化法具有快速、能耗低、二次污染小等特点.研究合适的催化剂及处理工艺将能更好地发挥催化湿式氧化再生活性炭的优势。

参考文献:

- 1 刘守新,王岩,郑文超.活性炭再生技术研究进展.东北林业大学学报,2001,29(3):61~63.
- 2 陈玲,赵建夫,陈岳松.活性炭湿式氧化再生工艺参数控制与再生试验.上海环境科学,2001,20(11):551~553.
- 3 谭亚军,蒋展鹏,祝万鹏等.用于有机物湿式氧化的铜系催化剂活性研究.化工环保,2000,20(3):6~10.
- 4 唐文伟.高浓度难降解有机废水湿式氧化研究.同济大学博士论文,2000,80~81.
- 5 Ding J, Soeying V L, Larson R A et al. Effects of Temperature, Time and Biomass on Wet Air Regeneration of Carbon. J. WPCF, 1987, 59(3):139~144.
- 6 G. C. Bond 著,庞礼等译.多相催化作用原理及应用.北京:北京大学出版社,1982.63~65.